

## 明 細 書

## 半導体ウェーハの表面粗さ制御用アルカリエッチャント

## 技術分野

- [0001] 本発明は、半導体ウェーハの表面粗さを制御するためのエッチャント(エッチング液)に関し、特に半導体ウェーハのグローバルフラットネス(Global Flatness)の劣化を抑えて光沢度を低下させることができるエッチャントに関する。

## 背景技術

- [0002] シリコンウェーハの化学エッチングは、ブロック切断、外径研削、スライシング、ラッピングなど、主として機械加工プロセスにより生じたシリコンウェーハの表面のダメージ層(加工変質層)を除去するために行われているが、両面を鏡面研磨したシリコンウェーハの表裏を識別できるよう裏面に施すこともある。
- [0003] ダメージ層を除去するための化学エッチングでは、エッチャントとして酸エッチャント又はアルカリエッチャントが用いられる。前者はフッ酸(HF)と硝酸( $\text{HNO}_3$ )の混酸を水( $\text{H}_2\text{O}$ )或いは酢酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )で希釈した3成分系によるエッチャントである。シリコンSiはこの硝酸により酸化されて $\text{SiO}_2$ を生成した後、この $\text{SiO}_2$ がフッ酸により溶解して除去される。後者のエッチャントは苛性カリ(KOH)又は苛性ソーダ(NaOH)などを水で希釈したエッチャントである。こうした化学エッチングによりシリコンウェーハの加工変質層は除去され、表面粗さが小さくなり平滑面が得られる。
- [0004] しかし、上述した従来のエッチャントでは、鏡面加工されているシリコンウェーハの鏡面を、そのグローバル平坦度、たとえばTTV(total thickness variation:ウェーハ裏面を吸着固定した際のウェーハ表面高さの最大値と最小値との差 $\mu\text{m}$ 、SEMI規格のGBIR)を維持しつつ、光沢度を均一に低下させることはできなかった。

## 発明の開示

- [0005] 本発明は、グローバル平坦度の劣化を抑え、かつウェーハの光沢度を充分に低下させ得るエッチャントおよび半導体ウェーハの製造方法を提供することを目的とする。
- [0006] 上記目的を達成するために、本発明の第1の観点によれば、水酸化ナトリウム水溶液であって、重量濃度が55重量%～70重量%であることを特徴とする半導体ウェー

ハの表面粗さ制御用アルカリエッチャントが提供される。

[0007] また、上記目的を達成するために、本発明の第2の観点によれば、温度を80℃～90℃、重量濃度を55重量%～70重量%とした水酸化ナトリウム水溶液又は温度を85℃～90℃、重量濃度を55重量%～60重量%とした水酸化ナトリウム水溶液に、両面を鏡面研磨した半導体ウェーハの一方の主面を接触させ、当該主面をエッチングする工程を有する半導体ウェーハの製造方法が提供される。

[0008] 本発明では、深さ方向のエッチング速度が水平方向より大きい異方性エッチング特性を有するアルカリエッチャントを用いてウェーハの鏡面をエッチングするので、エッチング速度が遅い割に表面の粗さを大きくすることができ、これによりグローバル平坦度の劣化を抑制することができる。またこのとき、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムの重量濃度を55重量%～70重量%とすることで光沢度を低下させることができる。

#### 図面の簡単な説明

[0009] [図1](A)は本発明の実施形態に係る半導体ウェーハの製造方法を示す工程図、(B)は他の実施形態に係る半導体ウェーハの製造方法を示す要部工程図である。

[図2]アルカリエッチャントの重量濃度とエッチング(曇化加工)温度の組み合わせに対する表裏識別の可否を示すグラフである。

[図3]アルカリエッチャントの重量濃度(重量%)に対する光沢度(%)を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0010] 以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

[0011] まず、図1(A)を参照しながら本実施形態に係る半導体ウェーハの製造方法について説明すると、本例のウェーハプロセスでは、スライス、面取り、ラッピング、エッチング、鏡面研磨、エッチング(曇化または粗面化加工)、純水洗浄、中和、純水洗浄、乾燥、検査の各工程を経て、シリコンウェーハが作製される。以下、各工程を詳細に説明する。

[0012] CZ法により引き上げられたシリコンインゴットは、ステップS1のスライス工程で、厚さ860 $\mu$ m程度の、たとえば8インチのシリコンウェーハにスライスされる。次に、スライス後のシリコンウェーハは、ステップS2の面取り工程で、その周縁部が面取り用の砥石

により所定の形状に面取りされる。これにより、シリコンウェーハの周縁部は、所定の丸みを帯びた形状(たとえばMOS型の面取り形状)に成形される。そして、この面取りされたシリコンウェーハは、ステップS3のラッピング工程においてラッピングされる。このラッピング工程は、シリコンウェーハを互いに平行な一対のラップ定盤間に配置し、その後、このラップ定盤間にアルミナ砥粒と分散剤と水の混合物であるラップ液を流し込み、加圧下で回転・摺り合わせを行うことにより、このウェーハの表裏両面を機械的にラッピングする。この際、シリコンウェーハのラップ量は、ウェーハの表裏両面を合わせて、たとえば $30\sim 80\mu\text{m}$ 程度である。

[0013] 次いで、ステップS4ではこのラッピング後のラップドウェーハをエッチングする。具体的には、フッ酸と硝酸とを混合した混酸液(常温 $\sim 50^{\circ}\text{C}$ )中にシリコンウェーハを浸漬することにより、たとえば片面で $20\mu\text{m}$ 、両面で $40\mu\text{m}$ 程度のエッチングを行う。これにより、ラッピング工程での歪み、面取り工程での歪みなどが除去される。

[0014] 次いで、ステップS5にてシリコンウェーハの両面を鏡面研磨する。この工程は、回転する上部研磨定盤とこれに対向して配設された、同じく回転する下部研磨定盤とを有する研磨装置を用いて行われ、上部研磨定盤および下部研磨定盤のそれぞれには研磨布が貼り付けられ、上下それぞれの研磨布にシリコンウェーハを押し付けることで両面が同時に鏡面研磨される。このときの研磨取代はたとえば $10\mu\text{m}$ である。この鏡面研磨においては、所定のスラリーを供給して行う。

[0015] 鏡面研磨を終了したら、研磨装置からシリコンウェーハを取り外し、ステップS6にて、両面が鏡面とされたウェーハの裏面のみをエッチングすることにより曇化加工する。このとき、本発明に係るアルカリエッチャントが用いられる。

[0016] 本実施形態に係るアルカリエッチャントは、ウェーハの裏面の光沢度を低下させることで表裏の目視による識別を容易にするためのもので、裏面のグローバル平坦度を劣化させることなく光沢を低下させる点に特徴がある。

[0017] 本実施形態に係るアルカリエッチャントとしては、主成分を水酸化ナトリウム $\text{NaOH}$ とする水溶液であって、水酸化ナトリウムの重量濃度(体積モル濃度)が55重量%(2.3mol/L) $\sim$ 70重量%(31.3mol/L)の水溶液を選択することができる。水酸化ナトリウムの重量濃度が55重量%未満であると、エッチングは進行するものの光沢の低

下がみられず目視などによる表裏面の識別ができない。また、水酸化ナトリウムの重量濃度が70重量%を超えるエッチャントは、エッチャントの温度を100℃程度まで高温にしない限り溶解しないので、エッチング処理温度として不適切である。

[0018] なお、水酸化ナトリウムの水に対する溶解度は、常温で50重量%程度であることから、このステップS6のエッチング工程では、エッチャントの温度を80℃～90℃に設定する。ステップS6のエッチング工程では、曇化加工されるウェーハの裏面をたとえば20～30  $\mu\text{m}$  エッチングする。

[0019] ちなみに、ステップS6のエッチング工程において、エッチャントとしての水酸化ナトリウム水溶液に代えて水酸化カリウム水溶液を用いることもできる。水酸化カリウム水溶液を用いる場合には、上述した水酸化ナトリウム水溶液の体積モル濃度と同じ範囲の体積モル濃度の水酸化カリウム水溶液を用いれば水酸化ナトリウム水溶液と同じエッチング効果が得られる。ただし、同じ体積モル濃度の水酸化ナトリウム水溶液と水酸化カリウム水溶液では、水酸化カリウムの方が分子量が大きいので重量濃度範囲の絶対値も大きくなり、水溶液化することが困難となる。したがって、水溶液化しやすい点から水酸化ナトリウム水溶液をアルカリエッチャントとして採用することがより好ましい。

[0020] アルカリエッチングを終了したらウェーハを純水に浸漬又は純水をスプレーすることで洗浄し(ステップS7の純水洗浄)、ウェーハに残留したアルカリエッチング液を中和するための中和処理を行う(ステップS8)。この中和処理では、たとえば重量濃度が10重量%以下、常温のフッ酸水溶液にウェーハを5分浸漬する。このとき、フッ酸水溶液にオゾンを添加することでウェーハ表面に酸化膜を形成する。これにより、シリコンウェーハ表面が露出せず、金属不純物による汚染やパーティクルの付着を防止することができる。

[0021] 中和処理を終えたら、フッ酸水溶液が付着したウェーハを純水に浸漬又は純水をスプレーすることで洗浄し(ステップS9の純水洗浄)、その後、たとえば回転数1500rpmで120秒のスピン乾燥を行うことでウェーハの乾燥を行う(ステップS10)。

[0022] 以上の工程を終えたら、ステップS11にてウェーハ平坦度の検査を行う。この検査にはたとえば静電容量型距離センサを有する平坦度測定器が用いられ、たとえばG

BIR(TTV)が $1.5\mu\text{m}$ 以下のウェーハを平坦度良品とし、これに満たない場合には平坦度不良品とする。

- [0023] なお、上述したステップS8～S10においては、ウェーハの表面に酸化膜を形成するためにステップS8のフッ酸水溶液にオゾンを追加したが、図1(B)のステップS8<sup>′</sup>に示すように、中和工程ではオゾンを追加しないフッ酸水溶液を使用し、これに代えてステップS10<sup>′</sup>のスピン乾燥の直前に、たとえば10ppm以上のオゾン水溶液をウェーハにスプレーしても良い。

#### 実施例

- [0024] 以下、本発明のさらに具体的な実施例を説明する。

[0025] 《実施例1》

51重量%の水酸化ナトリウム水溶液を90℃に維持しながら、これに純度99%の水酸化ナトリウムフレークを追加し、重量濃度が70重量%の水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリエッチャントを調製した。この90℃に維持されたアルカリエッチャントに、図1に示すステップS1～S5の各処理を終えた両面鏡面研磨シリコンウェーハの片面を浸漬し、エッチング深さ(取りしろ)が $30\mu\text{m}$ になるまで浸漬した。こうして片面が曇化加工されたウェーハを、図1に示すステップS7～S10の各工程にて純水洗浄、中和処理、純水洗浄および乾燥した。ステップS8の中和剤としては、重量濃度が10重量%のフッ酸水溶液にオゾンを10ppm添加したものをを用い、室温で5分間処理した。

[0026] 《実施例2》

実施例1において、51重量%の水酸化ナトリウム水溶液を85℃に維持しながら、これに純度99%の水酸化ナトリウムフレークを追加し、重量濃度が70重量%の水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリエッチャントを調製した以外は、実施例1と同じ条件でウェーハを処理した。

[0027] 《実施例3》

実施例1において、51重量%の水酸化ナトリウム水溶液を80℃に維持しながら、これに純度99%の水酸化ナトリウムフレークを追加し、重量濃度が70重量%の水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリエッチャントを調製した以外は、実施例1と同じ条件

でウェーハを処理した。

[0028] 《実施例4》

実施例1において、51重量%の水酸化ナトリウム水溶液を90℃に維持しながら、これに純度99%の水酸化ナトリウムフレークを添加し、重量濃度が60重量%の水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリエッチャントを調製した以外は、実施例1と同じ条件でウェーハを処理した。

[0029] 《実施例5》

実施例1において、51重量%の水酸化ナトリウム水溶液を85℃に維持しながら、これに純度99%の水酸化ナトリウムフレークを添加し、重量濃度が60重量%の水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリエッチャントを調製した以外は、実施例1と同じ条件でウェーハを処理した。

[0030] 《実施例6》

実施例1において、51重量%の水酸化ナトリウム水溶液を80℃に維持しながら、これに純度99%の水酸化ナトリウムフレークを添加し、重量濃度が60重量%の水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリエッチャントを調製した以外は、実施例1と同じ条件でウェーハを処理した。

[0031] 《実施例7》

実施例1において、51重量%の水酸化ナトリウム水溶液を90℃に維持しながら、これに純度99%の水酸化ナトリウムフレークを添加し、重量濃度が55重量%の水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリエッチャントを調製した以外は、実施例1と同じ条件でウェーハを処理した。

[0032] 《実施例8》

実施例1において、51重量%の水酸化ナトリウム水溶液を85℃に維持しながら、これに純度99%の水酸化ナトリウムフレークを添加し、重量濃度が55重量%の水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリエッチャントを調製した以外は、実施例1と同じ条件でウェーハを処理した。

[0033] 《比較例1》

実施例1において、50重量%の水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリエッチャン

トを90℃に維持しながらこれを用いて曇化加工した以外は、実施例1と同じ条件でウェーハを処理した。

[0034] 《比較例2》

実施例1において、50重量%の水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリエッチャントを85℃に維持しながらこれを用いて曇化加工した以外は、実施例1と同じ条件でウェーハを処理した。

[0035] 《比較例3》

実施例1において、50重量%の水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリエッチャントを80℃に維持しながらこれを用いて曇化加工した以外は、実施例1と同じ条件でウェーハを処理した。

[0036] 《比較例4》

実施例1において、40重量%の水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリエッチャントを90℃に維持しながらこれを用いて曇化加工した以外は、実施例1と同じ条件でウェーハを処理した。

[0037] 《比較例5》

実施例1において、40重量%の水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリエッチャントを85℃に維持しながらこれを用いて曇化加工した以外は、実施例1と同じ条件でウェーハを処理した。

[0038] 《比較例6》

実施例1において、40重量%の水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリエッチャントを80℃に維持しながらこれを用いて曇化加工した以外は、実施例1と同じ条件でウェーハを処理した。

[0039] 《比較例7》

実施例1において、55重量%の水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリエッチャントを80℃に維持しながらこれを用いて曇化加工した以外は、実施例1と同じ条件でウェーハを処理した。

[0040] 《光沢度の低下試験》

得られた実施例1～8および比較例1～7のウェーハそれぞれについて、曇化加工

する前の光沢度と曇化加工した後の光沢度とを、光沢度計(日本電色社製)によりグロス60°の規格で測定するとともに、その低下率(%)も算出した。また、これらのウェーハの表裏面を目視で観察し、表裏の識別が可能かどうかを目視評価した。識別可能なウェーハを○、識別不可能なウェーハを×とした。

[0041] 結果を表1、図2および図3に示す。図2はアルカリエッチャントの重量濃度とエッチング(曇化加工)温度の組み合わせに対する表裏識別の可否を示すグラフであり、グラフ中の○印が識別可能なポイントを示し、×印が識別不可能なポイントを示す。また、同図のハッチング領域は識別可能な範囲を示す。図3はアルカリエッチャントの重量濃度(重量%)に対する光沢度(%)を示すグラフである。

[表1]

	水酸化ナトリウムの重量濃度(重量%)	曇化加工温度(°C)	曇化加工前後の光沢度の低下率(%)	表裏識別の可否
実施例1	70	90	81	○
実施例2	70	85	70	○
実施例3	70	80	55	○
実施例4	60	90	70	○
実施例5	60	85	55	○
実施例6	60	80	40	○
実施例7	55	90	50	○
実施例8	55	85	40	○
比較例1	50	90	15	×
比較例2	50	85	5	×
比較例3	50	80	0	×
比較例4	40	90	0	×
比較例5	40	85	0	×
比較例6	40	80	0	×
比較例7	55	80	31	×



[0042] この実施例1～8および比較例1～7の結果から、鏡面研磨ウェーハの表裏識別を目視で可能とするためには光沢度の低下率が少なくとも40%程度必要とされるが、アルカリエッチャントの重量濃度を60重量%～70重量%にし、エッチング温度を80℃～90℃にすれば、鏡面研磨ウェーハの表裏識別が目視で可能になることが確認された。また、アルカリエッチャントの重量濃度を55重量%にしたときはエッチング温度を85℃～90℃にすれば、同様に鏡面研磨ウェーハの表裏識別が目視で可能になることも確認された。これにより、アルカリエッチャントの重量濃度が55～60重量%の間については図2に示すようにエッチング温度が80～85℃の範囲で、傾きがマイナスの一次関数の関係を有することになるものと推察される。

[0043] 《実施例9》

51重量%の水酸化ナトリウム水溶液を80℃に維持しながらこれに純度99%の水酸化ナトリウムフレークを添加し、重量濃度が70重量%の水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリエッチャントを調製した。この80℃に維持されたアルカリエッチャントに、図1に示すステップS1～S5の各処理を終えた両面鏡面研磨シリコンウェーハの片面を浸漬し、エッチング深さ(取りしろ)が10  $\mu\text{m}$ になるまで浸漬した。こうして片面が曇化加工された各ウェーハを、図1に示すステップS7～S10の各工程にて純水洗浄、中和処理、純水洗浄および乾燥した。ステップS8の中和剤としては、重量濃度が10重量%のフッ酸水溶液にオゾンを10ppm添加したものをを用い、室温で5分間処理した。

[0044] 《実施例10》

実施例9において、アルカリエッチャントによるエッチング深さを20  $\mu\text{m}$ とした以外は実施例9と同じ条件でウェーハを処理した。

[0045] 《実施例11》

実施例9において、アルカリエッチャントによるエッチング深さを30  $\mu\text{m}$ とした以外は実施例9と同じ条件でウェーハを処理した。

[0046] 《実施例12》

実施例9において、アルカリエッチャントによるエッチング深さを40  $\mu\text{m}$ とした以外は実施例9と同じ条件でウェーハを処理した。

## [0047] 《比較例8》

実施例9において、50重量%の水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリエッチャントを用いた以外は実施例9と同じ条件でウェーハを処理した。

## [0048] 《比較例9》

実施例10において、50重量%の水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリエッチャントを用いた以外は実施例10と同じ条件でウェーハを処理した。

## [0049] 《比較例10》

実施例11において、50重量%の水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリエッチャントを用いた以外は実施例11と同じ条件でウェーハを処理した。

## [0050] 《比較例11》

実施例12において、50重量%の水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリエッチャントを用いた以外は実施例12と同じ条件でウェーハを処理した。

## [0051] 《グローバル平坦度(GBIR)の確認試験》

エッチング(疊化加工)する前のウェーハのグローバル平坦度GBIR(TTV)と、エッチングした後のGBIRをそれぞれ測定するとともに、その変化率も算出した。平坦度GBIRの測定には静電容量型距離センサを有する厚み・平坦度測定装置(日本エーディーイー社製)を用いた。また、サイト平坦度SFQRおよびナノトポグラフィ(2mm平方における高さの最大値と最小値との差(nm))も測定した。この結果を表2に示す。

[表2]

	エッチング深さ ( $\mu\text{m}$ )	エッチング前の BGIR( $\mu\text{m}$ )	エッチング後の BGIR( $\mu\text{m}$ )	エッチング前後の 変化 $\Delta$ BGIR ( $\mu\text{m}$ )	BGIRの変化率 (%)	エッチング後の SFQR( $\mu\text{m}$ )	エッチング後の ナノボグファイ (nm)
実施例 9	10	0.65	0.70	0.05	0.5	0.065	15
実施例10	20	0.70	1.00	0.30	1.5	0.150	30
実施例11	30	0.60	1.50	0.90	3.0	0.205	>100
実施例12	40	0.75	2.00	1.25	3.1	0.350	>100
比較例 8	10	0.60	0.95	0.35	3.5	0.175	50
比較例 9	20	0.55	1.20	0.65	3.3	0.355	>100
比較例10	30	0.70	1.90	1.20	4.0	0.575	>100
比較例11	40	0.80	2.50	1.70	4.3	0.700	>100

[0052] この実施例9～12および比較例8～11の結果から、アルカリエッチャントの重量濃度を70重量%にすれば、エッチング深さが30～40  $\mu\text{m}$ であってもグローバル平坦度BGIRの変化率を3%前後に抑制することができることが確認された。また、サイト平坦度SFQRやナノポグラフィについても、実施例9～12は比較例8～11に比べて良好な値を示すことが確認された。

[0053] なお、以上説明した実施形態は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであって、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって、上記の実施形態に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更や均等物をも含む趣旨である。

## 請求の範囲

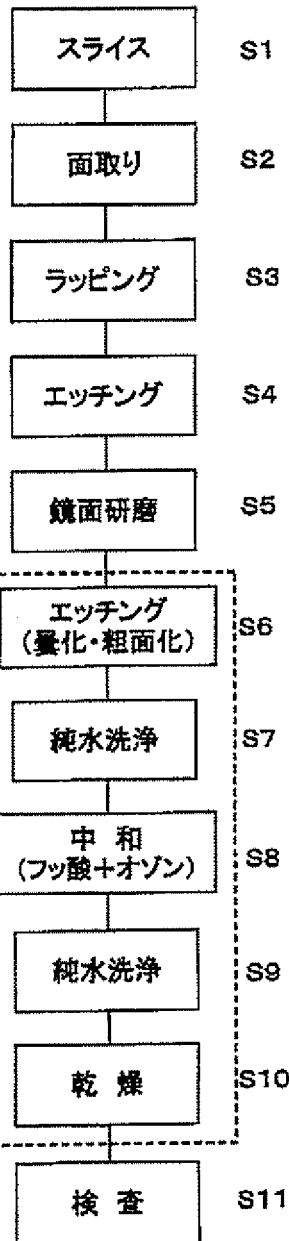
- [1] 水酸化ナトリウム水溶液であって、重量濃度が55重量%～70重量%であることを特徴とする半導体ウェーハの表面粗さ制御用アルカリエッチャント。
- [2] 前記水酸化ナトリウム水溶液の重量濃度が60重量%～70重量%であるときは、当該水溶液の温度が80℃～90℃であり、前記水酸化ナトリウム水溶液の重量濃度が55重量%～60重量%であるときは、当該水溶液の温度が85℃～90℃である請求項1記載の半導体ウェーハの表面粗さ制御用アルカリエッチャント。
- [3] 温度を80℃～90℃、重量濃度を60重量%～70重量%とした水酸化ナトリウム水溶液又は温度を85℃～90℃、重量濃度を55重量%～60重量%とした水酸化ナトリウム水溶液に、両面を鏡面研磨した半導体ウェーハの一方の主面を接触させ、当該主面をエッチングする工程を有する半導体ウェーハの製造方法。
- [4] 前記エッチング工程の後に、前記エッチャントが接触したウェーハの主面を酸溶液で中和する工程をさらに有する請求項3記載の半導体ウェーハの製造方法。
- [5] 前記酸溶液はオゾンを含むことを特徴とする請求項4記載の半導体ウェーハの製造方法。
- [6] 前記酸溶液による中和工程の後に、オゾン溶液を用いてウェーハ表面を処理することを特徴とする請求項4記載の半導体ウェーハの製造方法。

## 要 約 書

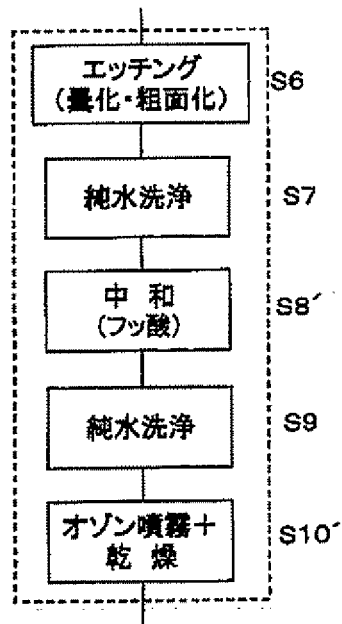
半導体ウェーハの表面粗さ制御用アルカリエッチャントであって、水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液からなり、重量濃度が55重量%～70重量%である。

[図1]

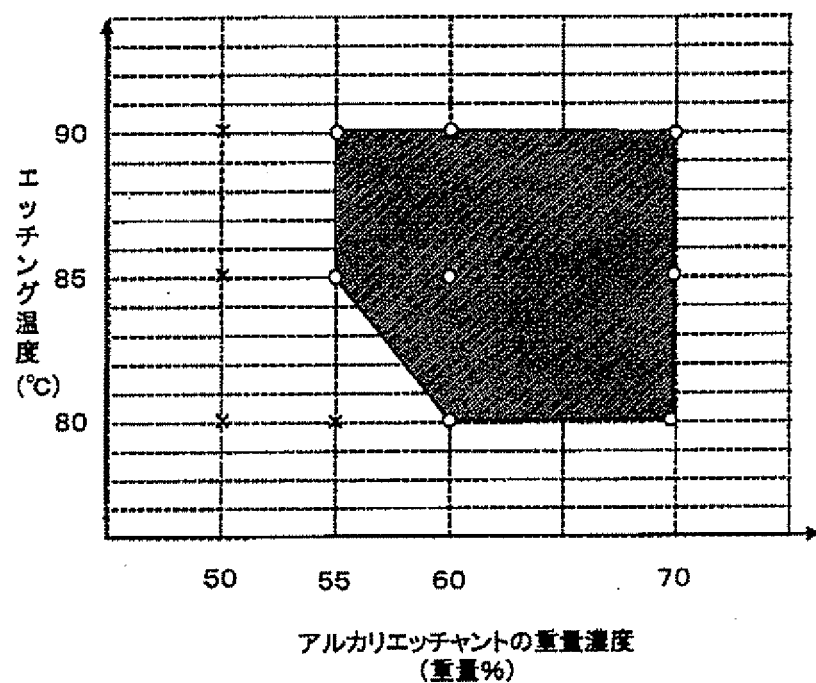
(A)



(B)



[図2]



[図3]

